Abbau des Perchlor-butadiens mit alkoholischem Alkali

INAUGURAL-DISSERTATION

einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Paul Bernemann

WÜRZBURG 1956

Die Dissertation ist in ihren wesentlichen Ergebnissen niedergelegt in „Justus Liebigs Annalen der Chemie", Band 600, S. 1 (1956), unter dem Titel:

Zur Kenntnis von hochchlorierten Vinyläthern.
1-Äthoxy-pentachlor-butadien-(1,3) aus Perchlor-butadien.

Dieser Sonderdruck liegt hier vor.

Sonderdruck
aus
„Justus Liebigs Annalen der Chemie“
Band 600, Heft 1, Seiten 1—11
Verlag Chemie, G. m. b. H., Weinheim/Bergstr.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 3. Juli 1956)

Zur Kenntnis von hochchlorierten Vinyläthern

1-Äthoxy-pentachlor-butadien-(1,3) aus Perchlor-butadien

Von *Alfred Roedig* und *Paul Bernemann*

Die Einwirkung von alkoholischen Alkalien auf Perchlor-butadien führt in der Hauptsache zu 1-Äthoxy-pentachlor-butadien-(1,3) und zu 3-Äthoxy-1,4,4-trichlorbuten-(2)-o-carbonsäure-triäthylester.

Im Zuge der Konstitutionsaufklärung dieser Produkte werden u. a. hochchlorierte Crotonsäuren bzw. deren Ester sowie der γ-H-Tetrachlor-acetessigester leicht zugänglich gemacht.

Perchlor-polyene, wie das bekannte, technisch leicht zugängliche Perchlor-butadien-(1,3)[1]) und die von uns hergestellten stereoisomeren Perchlor-hexatriene-(1,3,5)[2]), zeichnen sich durch eine be-

*) Teilauszug der Dissertation Paul Bernemann, Würzburg 1956.

[1]) O. Fruhwirth, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1700 (1941). E. T. McBee u. R. E. Hatton, Ind. Engng. Chem. **41**, 809 (1949); s. auch die Patente C. **1939** I, 3256; C. **1942** II, 459; C. **1942** II, 2849; C. **1943** I, 1615; C. **1954**, 4718.

[2]) A. Roedig, G. Voss u. E. Kuchinke, Liebigs Ann. Chem. **580**, 24 (1953).

Tag der mündl. Prüfung:
9. Juli 1956

merkenswerte chemische Stabilität aus. Gegenüber starken Mineralsäuren und wäßrigen Alkalien sind sie selbst bei hohen Temperaturen weitgehend beständig. Dagegen werden sie von alkoholischen Alkalien namentlich in der Wärme leicht angegriffen.

Wir beschreiben im folgenden die Isolierung und Konstitutionsermittlung von zwei Abbauprodukten des Perchlor-butadiens-(1,3) (I), die neben einem in geringer Menge anfallenden, durch Destillation sehr schwer trennbaren Gemisch von zahlreichen weiteren Stoffen bequem zugänglich sind.

Bei der einen dieser Substanzen handelt es sich um den im Primärschritt der Reaktion durch Austausch eines endständigen Chloratoms in I gebildeten, verhältnismäßig alkalistabilen, aber sonst recht reaktionsfähigen Vinyläther II. Das zweite, noch alkalibeständigere Abbauprodukt ist der Orthoester VII, dessen Entstehung man sich über die rasch weiterreagierenden und daher nicht faßbaren Zwischenstufen III, IV, V und VI vorstellen kann.

$$\underset{\text{I}}{CCl_2{=}CCl{-}CCl{=}CCl_2} \longrightarrow \underset{\text{II}}{CCl_2{=}CCl{-}CCl{=}CCl(OC_2H_5)} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{III}}{CCl_2{=}CCl{-}CHCl{-}CCl(OC_2H_5)_2} \longrightarrow \underset{\text{IV}}{CCl_2{=}CCl{-}CCl{=}C(OC_2H_5)_2} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{V}}{CCl_2{=}CCl{-}CHCl{-}C(OC_2H_5)_3} \longrightarrow \underset{\text{VI}}{CHCl_2{-}CCl(OC_2H_5){-}CHCl{-}C(OC_2H_5)_3} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{VII}}{CHCl_2{-}C(OC_2H_5){=}CCl{-}C(OC_2H_5)_3}$$

Demnach besteht der ganze Reaktionsverlauf in einer fortgesetzten Addition von Alkohol an die Doppelbindung mit nachfolgender Dehydrochlorierung, wobei die Addition, was besonders auffällig ist, an dem einen Ende der Kette in umgekehrter Richtung vor sich geht wie an dem anderen.

Die Verhältnisse sind durch das Vorhandensein von zwei Doppelbindungen wesentlich komplizierter und teilweise andersartig als bei dem schon frühzeitig untersuchten Alkaliabbau des Perchloräthylens[3]). Bei diesem spielt die Bildung eines Orthoesters nur eine

[3]) E. Fischer u. A. Geuther, Jahresber. Chem. **1864**, 316. — A. Geuther u. F. Brockhoff, J. prakt. Chem. (2) **7**, 102 (1873); Jahresber. Chem. **1873**, 315. — Weitere ähnlich verlaufende Reaktionen sind beschrieben beim Tetrabrom-äthylen [J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. **298**, 337 (1897)] und beim Trichlor-äthylen [E. Paternow, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 81 (1874). — K. A. Hofmann u. A. Kirmreucher, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 316 (1907). — H. Crompton u. P. L. Vanderstithele, J. chem. Soc. [London] **117**, 691 (1920). — D.R.P. 216940, Consortium f. elektrochem. Industrie, Erf. G. Imbert, Friedl. **9**, 25 (1908)].

untergeordnete Rolle. Vielmehr gehen die primär aus dem Vinyläther gebildeten Alkohol-additionsprodukte hauptsächlich unter Abspaltung von Äthylchlorid in gewöhnliche Ester über, die dann der weiteren Dechlorierung bis zu völlig chlorfreien Produkten anheimfallen.

Die Tabellen (im Versuchsteil) unterrichten über die Mengenverhältnisse von Vinyläther II und Orthoester VII unter verschiedenen experimentellen Bedingungen. Unter den Nebenprodukten befinden sich geringe Mengen von stark ungesättigten, teilweise sehr labilen Carbonsäuren. Diese bilden sich wahrscheinlich durch Verseifung von einfachen Carbonsäureestern, die, wie beim Perchlor-äthylen, aus den Alkoholadditionsprodukten durch Abspaltung von Äthylchlorid entstehen.

Zur Strukturaufklärung wurde der Vinyläther II der Chlorierung unterworfen. Wenn diese einen analogen Verlauf nehmen sollte wie die bekannte Chlorierung des α,β-Dichlorvinyläthers[4]), müßte sie über unbeständige Chloradditionsprodukte unter Abspaltung von Äthylchlorid zum Perchlor-vinylessigsäure-chlorid (VIII) bzw. dessen Allylisomerem, dem Perchlor-crotonsäure-chlorid (IX) führen.

$$\text{II} \longrightarrow [CCl_2{=}CCl{-}CCl_2{-}CCl_2(OC_2H_5)] \longrightarrow$$

$$CCl_2{=}CCl{-}CCl_2{-}COCl \longrightarrow CCl_3{-}CCl{=}CCl{-}COCl$$

VIII IX

Würde sich die Äthoxygruppe des Vinyläthers in 2-Stellung befinden, so müßte dagegen ein Keton (Perchlor-butenon) entstehen.

Tatsächlich ließ sich das Reaktionsprodukt, dem Charakter eines Säurechlorids entsprechend, mit Natriumhydrogencarbonat leicht in die zugehörige Säure und mit wäßrigem Ammoniak in deren Amid überführen. Durch Einwirkung von Alkohol bildet sich der Äthylester, der neben dem Säurechlorid in geringer Menge auch direkt erhalten werden kann, wenn man die Chlorierung von II in Gegenwart von Wasser ausführt.

Typisch für die eigentümliche Reaktivität der chlorierten Vinyläther, die von Säuren nicht wie gewöhnliche Vinyläther zerlegt werden, sondern unter deren Wirkung in die Ester der um ein H-Atom reicheren Carbonsäuren übergehen[3, 5]), ist ferner das Verhalten von II gegenüber Essigsäure oder Schwefelsäure. Auf diese Weise ist der α-H-Tetrachlor-vinyl-essigsäure-äthylester

[4]) H. Crompton u. Ph. M. Triffit, J. chem. Soc. [London] **119**, 1874 (1921).
[5]) W. Klementschitz, Mh. Chem. **84**, 1201 (1953).

(X) bzw. der α-H-Tetrachlor-crotonsäure-äthylester (XI) als dessen Allylisomeres in guter Ausbeute, aber nicht ganz reiner Form zugänglich.

$$\text{II} \xrightarrow{\text{HAc}} [CCl_2{=}CCl{-}CHCl{-}CCl(Ac)(OC_2H_5)] \xrightarrow{H_2O}$$

$$\underset{\text{X}}{CCl_2{=}CCl{-}CHCl{-}COOC_2H_5} \longrightarrow \underset{\text{XI}}{CCl_3{-}CCl{=}CH{-}COOC_2H_5} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{XII}}{CCl_3{-}CCl{=}CH{-}COOH}$$

Der Siedepunkt des Esters liegt nur 4° über dem des Ausgangsmaterials, so daß die Reindarstellung erschwert wird, zumal die Umsetzung mit Essigsäure niemals ganz vollständig ist.

Die aus dem rohen Ester durch Behandlung mit Salzsäure erhältliche Säure stimmt im Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (83°) mit der früher aus Diazomethyl-pentachloräthyl-keton durch Arndt-Eistertschen Säureaufbau dargestellten α-H-Tetrachlor-crotonsäure[6]) (XII) überein.

Wahrscheinlich ist schon die Einwirkung der Säure auf den Vinyläther II mit einer Allylumlagerung X → XI verbunden und nicht erst die Verseifung des Esters X. In diesem Sinne neigen wir verständlicherweise dazu, das Chlorierungsprodukt des Vinyläthers II und seine Folgeprodukte eher IX entsprechend als Derivate der Crotonsäure, denn als Abkömmlinge der Vinylessigsäure aufzufassen. Eine sichere Aussage darüber, ob überhaupt und wenn, an welcher Stelle eine Allylumlagerung eingetreten ist, läßt sich hier natürlich nicht machen[7]).

Zu einem bemerkenswerten Ergebnis führte auch der sehr leicht vor sich gehende Salpetersäure-abbau des Vinyläthers II, der

$$\text{II} \longrightarrow \underset{\text{XIII}}{CCl_2{=}CCl{-}CCl_2{-}COOC_2H_5} \longrightarrow \underset{\text{XIV}}{CCl_3{-}CCl{=}CCl{-}COOC_2H_5}$$

$$\downarrow$$

$$\underset{\text{XV}}{CCl_2{=}CCl{-}CO{-}COOC_2H_5} \longrightarrow \underset{\text{XVI}}{CCl_2{=}CCl{-}COOH}$$

---

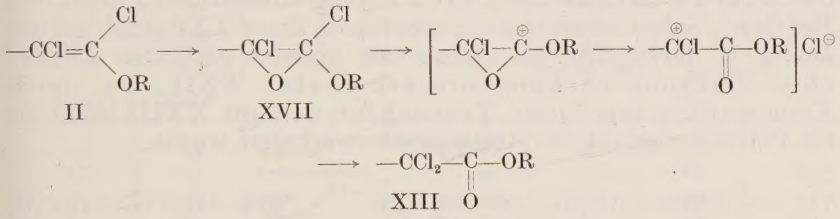
[6]) A. Roedig u. H. Lunk, Chem. Ber. **87**, 971 (1954).

[7]) Wie uns Herr Dr. E. Fahr (Würzburg) freundlicherweise mitteilte, läßt sich bei den von uns dargestellten Verbindungen aus der Lage der CO-Banden im 5—6 μ-Bereich des IR-Spektrums kein Schluß auf die Konstitution ziehen, da die Häufung der Chloratome der durch die Konjugation bedingten Verschiebung der CO-Banden in den längerwelligen Bereich entgegenwirkt.

Auf die Schwierigkeiten einer Lösung derartiger Strukturfragen bei hochchlorierten Verbindungen mit Hilfe des UV-Spektrums wurde schon früher hingewiesen[6]).

unter bestimmten Bedingungen neben geringen Mengen von X bzw. XI in der Hauptsache ein durch fraktionierte Destillation trennbares Gemisch der Ester XIII bzw. XIV (Sdp_{11} 125°) und XV (Sdp_{11} 111°) ergab. Als bekannte Substanz wurde nebenbei noch Trichlor-acrylsäure (XVI) gefunden.

Die Bildung von XIII aus II kann man sich am besten über das Epoxyd XVII durch die Annahme einer sog. Oxydationsumlagerung[8]) erklären:



II XVII XIII

Offenbar erfährt dann XIII teils Allylumlagerung zu XIV, teils Hydrolyse zu dem α-Ketoester XV. Durch Verseifung, Decarboxylierung und Dehydrierung kann dieser, an den bekannten Übergang von Brenztraubensäure in Essigsäure erinnernd, zu XVI abgebaut werden.

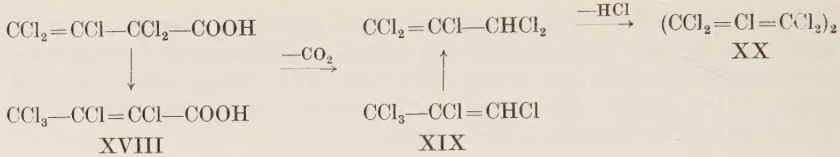
Für den Eintritt der Allylumlagerung spricht die Tatsache, daß sich der höher siedende Ester, XIV entsprechend, unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht ohne weiteres in den niedriger siedenden Ester XV überführen läßt. Für diesen läßt sich aber die Konstitution eines α-Ketoesters durch Alkalispaltung zu Oxalsäure beweisen.

Der Ester XIV ist gegenüber sauren, verseifenden Agenzien ungewöhnlich beständig. Die zugehörige Säure XVIII ist daher in einwandfreier Form nur aus dem Chlorid IX in der zuvor angegebenen Weise erhältlich. Dagegen wurde bei der Alkalibehandlung des Esters als Abbauprodukt der Säure XVIII das 1-H-Pentachlor-propen-(1) (XIX) bzw. dessen wohlbekanntes Dehydrochlorierungsprodukt C_6Cl_8 vom Schmp. 93° (XX)[9]) gefaßt.

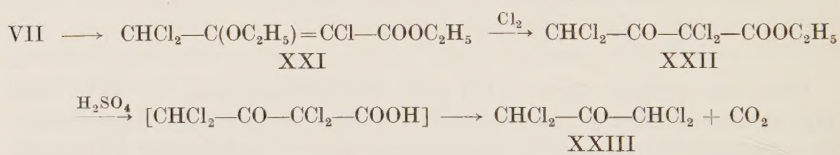
---

[8]) H. Biltz, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 143 (1912).

[9]) Das C_6Cl_8, welches seine Existenz der Dimerisation des primär gebildeten Perchlor-allens verdankt, besitzt entgegen den älteren Angaben von H. J. Prins, J. prakt. chem. (2) **89**, 421 (1914), Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 898 (1949), T. van der Linden, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 401 (1938) und A. Roedig, Experientia **4**, 305 (1948) (dort als δ-C_6Cl_8 bezeichnet), eine Vierringstruktur, die wir inzwischen durch weitere Abbaureaktionen sichergestellt haben (s. Dipl.-Arbeit F. Bischoff, Würzburg 1954).



Im Gegensatz zu den durch die Möglichkeit der Allylumlagerung teilweise mit Konstitutionsunsicherheiten behafteten Reaktionsprodukten des Vinyläthers II führte die Strukturaufklärung des Äthoxy-orthoesters VII zu völlig eindeutigen Produkten. Der durch Salzsäureeinwirkung erhältliche Ester XXI ergab bei der analog II durchgeführten Chlorierung überaus glatt den Tetrachlor-butanon-carbonsäure-äthylester XXII, der durch Ketonspaltung zum *symm.* Tetrachlor-aceton XXIII leicht als ein Polychlorderivat des Acetessigesters erkannt wurde.



Das Tetrachlor-aceton wurde als Tetrahydrat, sowie durch Umsetzung mit Phenylhydrazin zu dem bekannten 4-Benzol-azo-1-phenyl-pyrazol[10]) identifiziert.

Dementsprechend führt die „Säurespaltung", die unter überraschend milden Bedingungen mit Anilin, ja sogar schon beim Kochen mit Alkohol allein, vor sich geht, zu den bekannten Derivaten der Dichlor-essigsäure.

Dem Fonds der Chemie danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe, den Siemens-Schuckert-Werken A. G., Nürnberg, für die kostenlose Überlassung von Perchlor-butadien.

Wir danken ferner für die Möglichkeit zur Benutzung eines IR-Spektrographen der Firma Leitz, Wetzlar, der Herrn Professor Dr. F. G. Fischer von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt wurde.

Beschreibung der Versuche

1. Einwirkung von alkoholischer Kalilauge bzw. Natriumäthylat auf Perchlor-butadien

a) Allgemeine Arbeitsweise: In einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben vermischt man die alkoholische Lösung von 0,4 Mol Perchlor-butadien mit der aus Tabelle 1 bzw. 2 ersichtlichen Alkalimenge und

[10]) H. v. Pechmann u. K. Wehsarg, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2993 (1888).

läßt bei Raumtemperatur stehen oder erhitzt allmählich unter Rühren zum Sieden. Nach beendeter Reaktion wird vom KCl abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. weitgehend eingeengt. Durch Zusatz von Wasser werden die Neutralstoffe abgeschieden und in Äther aufgenommen; die wäßrige Phase wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert und zur Untersuchung der Carbonsäuren ebenfalls ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Äthers über Natriumsulfat werden die Neutralstoffe der fraktionierten Vakuumdestillation über eine gut wirksame Kolonne unterworfen.

Tabelle 1

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Perchlor-butadien in 95-proz. Alkohol

C_4Cl_6-Konz. Mol/*l*	KOH-Konz. Mol/*l*	Temp.	Zeit	C_4Cl_6 zurückgewonnen %	Vinyläther II Ausbeute %	Orthoester VII Ausbeute %
1,1	1,1	Raumtemperatur	14 Tage	39	39	—
0,7	2,1		14 Tage	5	46	3,7
1,1	1,7	Siedetemperatur	2 Stdn.	32	57	—
0,5	2,1		11 Stdn.	—	34	10,7
0,6	4,0		35 Stdn.	—	—	9,8

Tabelle 2

Einwirkung von Natriumäthylat auf Perchlor-butadien in absol. Alkohol

C_4Cl_6-Konz. Mol/*l*	NaOR-Konz. Mol/*l*	Temp.	Zeit	C_4Cl_6 zurückgewonnen %	Vinyläther II Ausbeute %	Orthoester VII Ausbeute %
2,4	4,8	Siedetemperatur	1,5 Stdn.	10	52	—
0,8	1,5		8 Stdn.	10	46	5
0,7	2,7	»	8 Stdn.	—	—	60
0,3	1,9	»	22 Stdn.	—	—	48
0,8	5,2	»	45 Stdn.	—	—	47

b) 1-Äthoxy-pentachlor-butadien-(1,3) (II): Zu 27,6 g Na in 500 ccm absol. Alkohol wurden 208 g Perchlor-butadien zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 Stdn. auf 80° erhitzt. Die Aufarbeitung der Neutralstoffe ergab 63 g unverändertes Ausgangsmaterial vom $Sdp._{11}$ 90—110° und 94 g eines farblosen, angenehm riechenden Öles vom $Sdp._{11}$ 111°; $n_D^{20} = 1{,}5290$. Ausbeute (unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Perchlor-butadiens) 63% d. Th.

$C_6H_5OCl_5$ (270,5) Ber. C 26,65 H 1,86 Cl 65,56
Gef. » 26,97 » 1,79 » 65,40

c) 3-Äthoxy-1,4,4-trichlor-buten-(2)-o-carbonsäure-triäthylester (VII): Zu einer Lösung von 37 g Na in 600 ccm absol. Alkohol wurden 104 g Perchlor-butadien gegeben. Nach 8-stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurden 111 g Neutralstoffe gewonnen. Die wiederholte Destillation ergab 33 g Vorlauf vom $Sdp._{11}$ 125—147° und 80 g einer Hauptfraktion vom $Sdp._{11}$ 147—150°.

Der reine Orthoester hatte den Sdp.$_{11}$ 150—151°; n_D^{20} = 1,4685; Ausbeute 60% d. Th.

$C_{12}H_{21}O_4Cl_3$ (335,7)	Ber.	C 42,94	H 6,31	Cl 31,69
	Gef.	» 43,13	» 6,29	» 31,10

2. Umsetzungen von 1-Äthoxy-pentachlor-butadien-(1,3)

a) Mit Natriumäthylat: Zu einer Lösung von 23 g Na in 300 ccm absol. Alkohol ließ man unter Rühren innerhalb von 5 Min. 54 g II zufließen und hielt das Gemisch anschließend 7½ Stdn. im Sieden. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden nach 15,3 g Vorlauf vom Sdp.$_{11}$ 128—146° 30,8 g VII vom Sdp.$_{11}$ 146—149°, n_D^{20} = 1,4667 gewonnen (Ausbeute 46% d. Th.).

b) Mit 80-proz. Essigsäure: 51 g II wurden mit 50 ccm 80-proz. Essigsäure 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Zur Verseifung des schwer in reiner Form erhältlichen Esters X bzw. XI wurde nach Zusatz von 15 ccm 2*n* HCl nochmals 48 Stdn. gekocht. Das ölige Reaktionsprodukt wurde abgetrennt und nach dem Waschen mit Wasser in Sodalösung aufgenommen. Die Sodalösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und mit Salzsäure angesäuert. Das abgeschiedene braune Öl wurde in Äther aufgenommen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 27 g α-H-Tetrachlor-crotonsäure (XII) als hellbraune, kristalline Masse zurück (Ausbeute 64% d. Th.). Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzin oder Petroläther und Sublimation i. Vak. war der Schmp. mit 81—83° immer noch nicht ganz scharf.

$C_4H_2O_2Cl_4$ (223,9)	Ber.	C 21,46	H 0,90	Cl 63,35
	Gef.	» 21,44	» 0,89	» 64,05

Aus dem von der Sodalösung abgetrennten Äther wurden 8,4 g roher Ester X bzw. XI vom Sdp.$_{11}$ 109—119° gewonnen.

c) Mit konz. Schwefelsäure: In einem Dreihalskolben mit Gasableitungsrohr wurden 20 g II mit 20 ccm konz. H_2SO_4 bei Zimmertemperatur heftig gerührt. Die nach kurzer Zeit unter Aufschäumen einsetzende heftige Reaktion wurde durch Kühlung gemäßigt. Nach Beendigung der Gasentwicklung war das Reaktionsgemisch völlig homogen und nur schwach gelb gefärbt. Die Lösung wurde auf Eis gegossen, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ und Vertreiben des Äthers gingen 16,0 g Ester X bzw. XI vom Sdp.$_{11}$ 115—116°, n_D^{20} = 1,5017 über (Ausbeute 86% d. Th.).

d) Mit rauchender Salpetersäure: Zu 20 g II werden 15 ccm rauchende HNO_3 unter Eiskühlung zugetropft. Anschließend wird das Gemisch 8 Stdn. bei 0° gerührt. Nach Abtrennung der salpetersauren Schicht wird das Öl in Äther aufgenommen und der Äther mit Wasser und $NaHCO_3$-Lösung säurefrei gewaschen. Der über Natriumsulfat getrocknete Äther hinterläßt beim Verdampfen 18 g eines gelben Öles, dessen Fraktionierung 2,9 g vom Sdp.$_{11}$ 105—115° und 12,0 g vom Sdp.$_{11}$ 115—125° ergibt. Der 3,4,4-Trichlor-buten-(3)-on-(2)-carbonsäure-äthylester (XV) hat den Sdp.$_{11}$ 110—111°, n_D^{20} = 1,4975. Er ist stets durch geringe Mengen einer weiteren Substanz (X bzw. XI, Sdp.$_{11}$ 116°) verunreinigt und daher nur sehr schwer in analysenreine Form zu bringen.

$C_6H_5O_3Cl_3$ (231,5)	Ber.	C 31,13	H 2,18	Cl 45,95
	Gef.	» 31,09	» 2,31	» 47,10

Der höher siedende Ester (wahrscheinlich XIV) hat in reinem Zustand den Sdp.$_{11}$125°, n_D^{20} = 1,5134.

$C_6H_5O_2Cl_5$ (286,4)	Ber.	C 25,16	H 1,76	Cl 61,90
	Gef.	» 25,49	» 1,81	» 61,54

Unter sonst gleichen Bedingungen werden bei 40° in 3 Stdn. 15 g XIV (88% d.Th.) und 1 g XV (4,7% d.Th.), bei 90° in 3 Stdn. 13 g XIV (76% d.Th.) und 2,0 g XV (12% d. Th.) erhalten.

Aus der $NaHCO_3$-Lösung eines bei 90° durchgeführten Versuches wurden durch Ansäuern und Ausäthern 1,5 g eines Öles gewonnen, dessen wiederholte Destillation 0,3 g reine Trichlor-acrylsäure (XVI) vom Schmp. 74—75° lieferte.

e) Mit Chlor: In 25,5 g II wurde trockenes Chlor 9 Stdn. lang bei Raumtemperatur in langsamem Strome eingeleitet, wobei unter Selbsterwärmung bis auf 40° rasche Absorption eintrat. Dann wurde im Ölbad langsam bis auf 130° erwärmt, wobei das ab etwa 100° entweichende Gas in einer auf —20° gekühlten Vorlage kondensiert wurde. Der flüssige Rückstand ging beim $Sdp._{11}$ 98—100° nach anfänglichem starken Schäumen sehr konstant über. Das reine Säurechlorid VIII bzw. IX hatte den $Sdp._{11}$ 98° und den Brechungsindex n_D^{20} = 1,5432 (Ausbeute 25,6 g entspr. 98% d. Th.).

C_4OCl_6 (276,8)	Ber.	C 17,36	H 0,00	Cl 76,86
	Gef.	» 17,35	» 0,07	» 76,38

Das in flüssiger Form gesammelte Gas wurde der fraktionierten Destillation unterworfen und zeigte bis auf einen geringen Rückstand den $Sdp._{760}$ 12,5°.

Zur weiteren Identifizierung wurden 0,2 g des Destillates mit 0,2 g Thioharnstoff und 1,5 ccm Alkohol in ein starkwandiges Glasröhrchen eingeschmolzen und 3 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurden zu der völlig homogenen Lösung 0,2 g Pikrinsäure zugefügt und gelinde erwärmt. Beim Abkühlen fielen gelbe Kristalle von *S*-Äthyl-isothioharnstoff-pikrat aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol den Schmp. 183—185° zeigten. Der Mischschmp. mit einem aus Äthylbromid hergestellten Präparat[11]) ergab keine Depression.

3. Umsetzungen des Säurechlorids VIII *bzw.* IX

a) Mit Natriumhydrogencarbonat: 3,0 g Säurechlorid wurden mit 40 ccm gesättigter $NaHCO_3$-Lösung unter Erwärmen auf 50° 2 Stdn. gerührt. Nach dem Ansäuern der Lösung wurde das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und die wäßrige Phase mehrmals ausgeäthert. Der über Natriumsulfat getrocknete Äther hinterließ einen öligen, nach einiger Zeit erstarrenden Rückstand. Aus Petroläther wurden 2,8 g farblose, große, an der Luft zerfließliche Kristalle vom Schmp. 75° erhalten (wahrscheinlich Perchlor-crotonsäure XVIII).

b) Mit Ammoniak: Zu 15 ccm konz. NH_3 wurden unter Eiskühlung und Rühren langsam 3 g Säurechlorid VIII bzw. IX zugetropft. Das fast augenblicklich kristallin abgeschiedene Amid wurde auf Ton abgepreßt und 5mal aus Benzin (Sdp. 90°) umkristallisiert. Schmp. 75,5—76,5°; Ausbeute 2,4 g (86% d. Th.).

$C_4H_2ONCl_5$ (257,4)	Ber.	C 18,67	H 0,78	N 5,44
	Gef.	» 18,92	» 1,00	» 5,11

c) Mit Äthylalkohol: In 30 ccm absol. Alkohol wurden unter Eiskühlung und Rühren 20 g Säurechlorid VIII bzw. IX langsam eingetropft, worauf die Reaktion unter schwacher Erwärmung sofort einsetzte. Nach 1 Stde. wurde der Alkohol abdestilliert und das auf Wasserzusatz hin sich abscheidende Öl in Äther

[11]) E. L. Braun u. N. Campbell, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1699.

aufgenommen. Nach Abdampfen des über $CaCl_2$ getrockneten Äthers wurden durch Destillation 18,1 g Ester XIII oder XIV vom Sdp.$_{11}$ 124°, n_D^{20} = 1,5135 isoliert (Ausbeute 92% d. Th.).

4. Alkaliabbau des Esters XIII *bzw.* XIV

10 g Ester wurden unter heftigem Rühren mit einer Lösung von 8 g KOH in 10 ccm Wasser 6 Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung mit $CaCl_2$ getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Öl ergab bei der Destillation 0,2 g Pentachlor-propylen (XIX) vom Sdp.$_{11}$ 68°, n_D^{20} = 1,5314 (Literaturwert n_D^{20} = 1,5313[9]) und 2,1 g unveränderten Ester vom Sdp.$_{11}$ 115—124°. Im Destillationskolben blieben 2,0 g farblose Kristalle, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol den Schmp. 92—93° hatten. Der Mischschmp. mit dem bekannten δ-C_6Cl_8[9]) ergab keine Depression.

C_6Cl_8 (355,7)	Ber.	C 20,22	Cl 79,78
	Gef.	» 20,34	» 79,77

5. Methylester aus α-H-Tetrachlor-crotonsäure (XII)[12])

19 g XII wurden mit 50 ccm absol. Methanol und 2 g konz. H_2SO_4 15 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die kalte Lösung wurde auf Eis gegossen, wobei 19 g Methylester sofort farblos und kristallin ausfielen: Ausbeute 93% d. Th.; Schmp. 47—48° (aus Petroläther). Durch Destillation i. Vak. wurde eine Flüssigkeit vom Sdp.$_{11}$ 108°, n_D^{20} = 1,5092 erhalten, die erst beim Animpfen erstarrte.

$C_5H_4O_2Cl_4$ (237,9)	Ber.	C 25,24	H 1,69	Cl 59,61
	Gef.	» 25,21	» 1,59	» 59,80

6. 3-Äthoxy-1,4,4-trichlor-buten-(2)-carbonsäure-äthylester (XXI)

104 g Orthoester VII wurden mit 70 ccm Alkohol und 3 ccm konz. HCl 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das auf Wasserzusatz ausfallende Öl wurde in Äther aufgenommen und die Ätherlösung nach dem Waschen mit Wasser und $NaHCO_3$-Lösung mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach Entfernung des Äthers blieben 76,0 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.$_{11}$ 131°, n_D^{20} = 1,5026 (Ausbeute 94% d. Th.).

$C_8H_{11}O_3Cl_3$ (261,5)	Ber.	C 36,74	H 4,23	Cl 40,67
	Gef.	» 36,75	» 4,32	» 40,61

7. 3-Äthoxy-1,4,4-trichlor-buten-(2)-carbonsäure-amid

In die Lösung von 1,3 g XXI in 20 ccm Methanol wurde bei Siedetemperatur in langsamem Strome 5 Stdn. lang Ammoniak eingeleitet. Nach 5-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur fiel auf Wasserzusatz ein Öl aus, das nach einiger Zeit erstarrte und aus Benzin umkristallisiert wurde. 750 mg farblose, große Nadeln vom Schmp. 87° (Ausbeute 86% d. Th.).

$C_6H_8O_2NCl_3$ (232,5)	Ber.	C 30,99	H 3,47	N 6,03
	Gef.	» 31,17	» 3,64	» 5,86

8. Chlorierung des Esters XXI

In 76 g XXI wurde unter Eiskühlung und Lichtausschluß in langsamem Strome so lange Chlor eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 21 g betrug. Darauf wurde das überschüssige Chlor mit durchgesaugter Luft entfernt. Beim Er-

[12]) Bei der früheren Darstellung aus Diazomethyl-pentachlor-äthylketon[6]) war der Ester nicht kristallin erhalten worden.

wärmen i. Vak. spaltete sich Äthylchlorid unter starkem Schäumen ab. Nach Beendigung der Gasentwicklung gingen beim Sdp.$_{11}$ 123° 73,5 g (95% d. Th.) 2,2,4,4-Tetrachlor-butanon-(3)-carbonsäure-äthylester (XXII) mit $n_D^{20} = 1{,}4802$ über.

$C_6H_6O_3Cl_4$ (267,9)	Ber.	C 26,89	H 2,26	Cl 52,93
	Gef.	» 27,13	» 2,53	» 51,98

9. Ketonspaltung des β-Ketoesters XXII

Ein Gemisch von 40 ccm 65-proz. H_2SO_4 und 10 g XXII wurde unter Rühren 18 Stdn. auf 120° erhitzt. Dabei entwich Kohlendioxyd. Nach dem Erkalten wurde die braungefärbte, homogene Lösung mit 40 ccm Wasser verdünnt und 8 Stdn. mit Äther extrahiert. Der Äther hinterließ 3,8 g eines dunkelbraunen Öles, aus dem durch Destillation 2,0 g *symm.* Tetrachlor-aceton (XXIII) vom Sdp.$_{11}$ 65—67°, $n_D^2 = 1{,}4928$ isoliert wurden.

Schmp. des farblosen Tetrahydrates 47—48° (Literaturwert 48°)[13]. Der Mischschmp. des mit Phenylhydrazin erhaltenen 4-Benzol-azo-1-phenyl-pyrazols (124—125°) und einem aus Dinitroso-aceton und Phenylhydrazin hergestellten Präparat[10]) zeigte keine Depression.

10. Säurespaltung des β-Ketoesters XXII

a) Mit Alkohol: 6,9 g XXII wurden mit 40 ccm absol. Alkohol unter Zusatz von 3,0 g Natriumhydrogencarbonat 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Bei 25—30 Torr gingen 6,8 g Dichlor-essigsäure-äthylester vom Sdp. 65—70° über, $n_D^{20} = 1{,}4368$ (Ausbeute 64% d. Th.); Sdp.$_{760}$ 155° (Literaturwert 158°)[14])

$C_4H_6O_2Cl_2$ (157,0)	Ber.	C 30,60	H 3,85	Cl 45,17
	Gef.	» 30,82	» 4,05	» 44,50

Ohne $NaHCO_3$-Zusatz wurden aus 10 g XXII in 20 ccm Alkohol innerhalb 6 Stdn. 2,2 g Dichlor-essigsäure-äthylester (19% d. Th.) erhalten.

b) Mit Ammoniak: 0,5 g XXII wurden unter Eiskühlung mit 10 ccm verd. Ammoniak versetzt und kräftig geschüttelt. Das sofort abgeschiedene Dichlor-essigsäure-amid wurde auf Ton getrocknet und aus CCl_4 umkristallisiert oder bei 80°/11 Torr sublimiert. Schmp. 98—100° (Literaturwert 99°) [15]).

$C_2H_3ONCl_2$ (128,0) Ber. N 10,94 Gef. N 11,13

c) Mit Anilin: Eine Lösung von 3,3 g XXII und 4,6 g frisch destilliertem Anilin in 8 ccm Benzol wurde bei Raumtemperatur stehen gelassen. Aus der gelblich verfärbten Lösung kristallisierten nach etwa 1 Stde. farblose Säulen von Dichlor-essigsäure-anilid, die nach 2 Tagen abgesaugt und einmal aus Äthanol und viermal aus CCl_4 umkristallisiert wurden. Schmp. 117—118°. (Literaturwert 117—118°)[16]).

$C_8H_7ONCl_2$ (204,1)	Ber.	C 47,08	H 3,46	Cl 34,75	N 6,86
	Gef.	» 46,99	» 3,60	» 35,12	» 6,63

[13]) S. Levy u. K. Jedlicka, Liebigs Ann. Chem. **249**, 89 (1888).
[14]) Th. Zincke u. O. Kegel, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1475 (1889).
[15]) A. Pinner u. F. Fuchs, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 1066 (1877).
[16]) C. O. Cech, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 339 (1876).